











Mixed crystals of benzimidazoloneoxazine derivatives

Patent number: EP1201718
Publication date: 2002-05-02
Inventor: SCHMIDT MARTIN U DR (DE); KEMPTER PETER DR (DE); PLUEG CARSTEN DR (DE); BORN ROLAND DR (FR)
Applicant: CLARIANT GMBH (DE)
Classification:
- **international:** C09B19/02; C09B67/22; C09B19/00; C09B67/00; (IPC1-7): C09B67/22; C09B19/00
- **europaen:** C09B19/02; C09B67/00M1
Application number: EP20010124502; 20011012
Priority number(s): DE20001052858 20001024

Also published as:

 US6762299 (B2)
 US2002091258 (A1)
 JP2002179936 (A)
 EP1201718 (A3)
 DE10052858 (A1)

Cited documents:

 EP0911337
 US3929719
 EP0704497
 US5035747
 EP0321919
more >>

[Report a data error here](#)

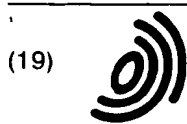
Abstract not available for EP1201718

Abstract of correspondent: **US2002091258**

A mixed crystal of two or more different benzimidazolonedioxazine compounds of the formula (1) where X and X' are identical or different and are hydrogen or halogen, R1, R1', R2 and R2' are identical or different and are hydrogen, C1-C18 alkyl, trifluoromethyl, C1-C18 alkylcarbonyl, C5-C6 cycloalkyl or phenyl which may be unsubstituted or substituted by one or more halogen atoms, nitro groups, trifluoromethyl, C1-C18 alkyl, C1-C18 alkoxy, C1-C18 alkylcarbonyl and/or C1-C18 alkoxy carbonyl groups. The mixed crystals are of low solubility and feature good fastness properties and red to blue colorations. The mixed crystals are suitable for pigmenting paints, plastics, printing inks, aqueous or solvent-based pigment preparations, electrophotographic toners and developers, powder coating materials, inks, preferably inkjet inks, color filters, and for coloring seed and cosmetics.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 201 718 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.05.2002 Patentblatt 2002/18

(51) Int Cl.7: **C09B 67/22, C09B 19/00**

(21) Anmeldenummer: **01124502.4**

(22) Anmeldetag: **12.10.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- **Kempter, Peter, Dr.**
65812 Bad Soden (DE)
- **Plüg, Carsten, Dr.**
79576 Weil am Rhein/Haltingen (DE)
- **Born, Roland, Dr.**
68128 Village-Neuf (FR)

(30) Priorität: **24.10.2000 DE 10052858**

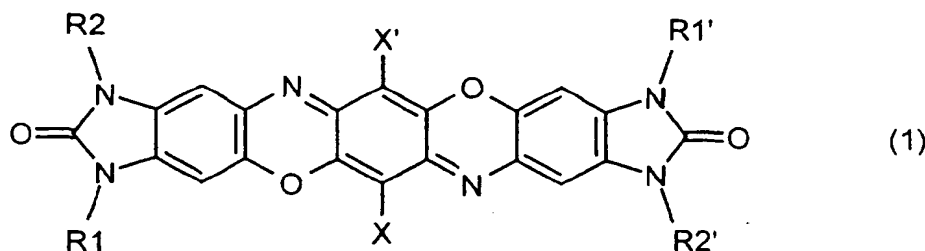
(71) Anmelder: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Schmidt, Martin U., Dr.**
65931 Frankfurt am Main (DE)

(74) Vertreter: **Hütter, Klaus, Dr. et al**
Clariant Service GmbH
Patente, Marken, Lizenzen
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach (DE)

(54) **Mischkristalle aus Benzimidazolondioxazin-Verbindungen**

(57) Mischkristall aus zwei oder mehreren voneinander verschiedenen Benzimidazolondioxazin-Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



wobei

X und X' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Halogen stehen, R1, R1', R2 und R2' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl, welches unsubstituiert oder mit ein oder mehreren Halogenatomen, Nitrogruppen, Trifluormethyl-, C₁-C₁₈-Alkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy-, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyl- und/oder C₁-C₁₈-Alkoxy carbonyl-Gruppen substituiert sein kann.

Die Mischkristalle sind schwerlöslich und zeichnen sich durch gute Echtheiten und rote bis blaue Färbungen aus.

Die Mischkristalle eignen sich zum Pigmentieren von Lacken, Kunststoffen, Druckfarben, wässrigen oder lösemittehaltigen Pigmentpräparationen, electrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulverlacken, Tinten, vorzugsweise Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern, und zum Einfärben von Saatgut und Kosmetika.

EP 1 201 718 A2

Beschreibung

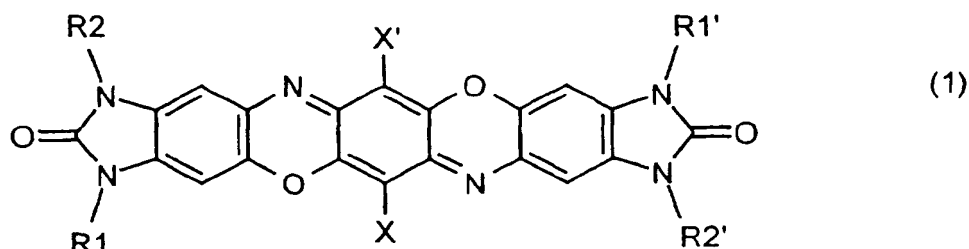
[0001] Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Dioxazinpigmente, insbesondere der Benzimidazolondioxazine.

[0002] Benzimidazolondioxazin-Pigmente sind in DE-A-44 42 291, EP-A-0 911 337, DE-A-197 27 079 und GB-A-22 84 427 beschrieben und zeichnen sich durch rote bis blaue Farblöne aus.

[0003] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Dioxazinpigmente mit hohen Farbstärken, guter Dispergierbarkeit, guter Licht- und Wetterechtheit zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe war es, Dioxazinpigmente mit besonders rotem Farbton bereitzustellen.

[0004] Es wurde gefunden, dass Mischkristalle aus unterschiedlichen Verbindungen der nachstehenden Formel (1) überraschenderweise diese Aufgabe lösen.

[0005] Gegenstand der Erfindung sind Mischkristalle aus zwei oder mehreren, vorzugsweise 2, 3 oder 4, voneinander verschiedenen Benzimidazolondioxazin-Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



wobei

X und X' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Halogen stehen, R1, R1', R2 und R2' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl, welches unsubstituiert oder mit ein oder mehreren, z.B. 1, 2, 3 oder 4, Halogenatomen, Nitrogruppen, Trifluormethyl-, C₁-C₁₈-Alkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy-, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyl- und/oder C₁-C₁₈-Alkoxy-carbonyl-Gruppen substituiert sein kann, stehen.

[0006] Im festen Zustand kann die Verbindung der Formel (1) auch in einer anderen tautomeren, isomeren, oder tautomeren isomeren Form vorliegen.

[0007] Unter Mischkristallen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung auch "feste Lösungen" oder "solid solutions" verstanden. Die Eigenschaften der Mischkristalle unterscheiden sich sowohl von den Eigenschaften der Einzelkomponenten, als auch von den Eigenschaften der physikalischen Mischungen der Einzelkomponenten. Insbesondere unterscheiden sich die Röntgenpulverdiagramme der Mischkristalle von der Summe der Pulverdiagramme der Einzelverbindungen.

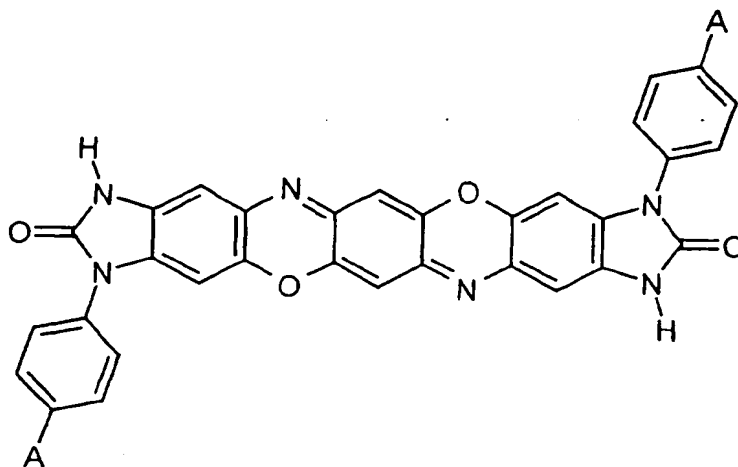
[0008] Die Anteile der Einzelkomponenten in den erfindungsgemäßen Mischkristallen betragen für jede Einzelkomponente zwischen 1 und 99 Mol-%, bevorzugt zwischen 10 und 90 Mol-%, insbesondere zwischen 20 und 60 Mol-%. Bevorzugte binäre Mischkristalle bestehen aus zwei verschiedenen Verbindungen der Formel (1) im molaren Mengenverhältnis 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 1:3 bis 3:1. Bevorzugte ternäre Mischkristalle bestehen aus drei verschiedenen Verbindungen der Formel (1) im molaren Mengenverhältnis q:r:s, wobei q und r unabhängig voneinander in einem Bereich von 1 bis 10, bevorzugt 3 bis 7, und s im Bereich von 0,1 bis 100, bevorzugt 1 bis 50, liegen.

[0009] Bevorzugte Verbindungen der Formel (1) sind solche, worin X und X' Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom bedeuten.

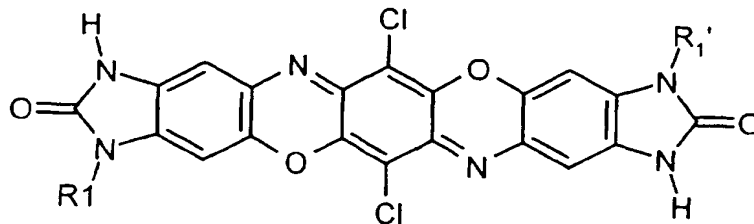
Bevorzugte Verbindungen der Formel (1) sind weiterhin solche, worin R1, R1', R2 und R2' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl und Propyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, Cyclohexyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylcarbonyl, Methoxycarbonyl und/oder Ethoxycarbonyl substituiert ist, stehen.

[0010] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (1) sind solche, worin X=X'=Cl, R2=R2'=H, und R1 und R1' unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl sind.

[0011] Beispiele für Benzimidazolondioxazin-Verbindungen der allgemeinen Formel (1), die bevorzugte Mischkristalle bilden, sind die Verbindungen der folgenden Formeln:



- (1a): A=H
(1b): A=Cl
(1c): A=CH₃



- (1m): $R1=R1'=CH_3$
 (1e): $R1=R1'=C_2H_5$
 (1me): $R1=CH_3$
 (1u): $R1=R1'=H$
 (1ue): $R1=H, R1'=C_2H_5$

[0012] Bevorzugte binäre Mischkristalle sind solche, worin die eine Komponente eine Verbindung der Formel (1a), (1b), (1c), (1m), (1e), (1me), (1u) oder (1ue), und die zweite Komponente eine andere aus diesen Formeln ausgewählte Verbindung ist.

[0013] Bevorzugte ternäre Mischkristalle sind solche, worin die eine Komponente eine Verbindung der Formel (1a), (1b), (1c), (1m), (1e), (1me), (1u) oder (1ue), und die beiden anderen Komponente jeweils eine andere aus diesen Formeln ausgewählte Verbindung ist.

[0014] Besonders bevorzugte binäre Mischkristalle sind solche aus den Verbindungen der Formel (1m) und (1e), insbesondere im molaren Verhältnis von 1:9 bis 9:1, insbesondere von 1:3 bis 3:1.

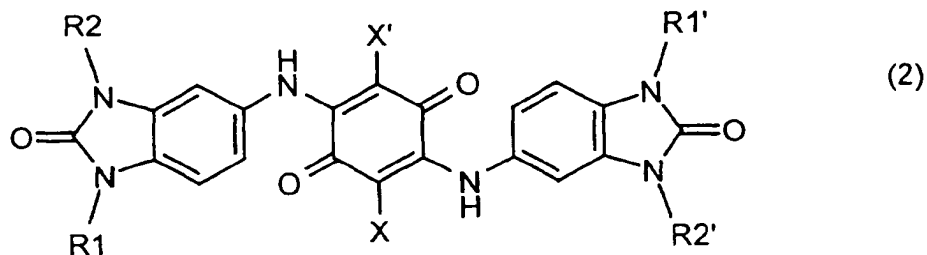
[0015] Besonders bevorzugte ternäre Mischkristalle sind solche aus den Verbindungen der Formel (1m), (1e) und (1me). Vorzugsweise liegt das molare Verhältnis zwischen (1m) und (1e) zwischen 1:10 und 10:1, insbesondere zwischen 1:3 und 3:1, und das molare Verhältnis von (1me) zur Summe der Molanteile von (1e) und (1m) zwischen 1:10 und 10:1, insbesondere zwischen 1:3 und 3:1.

[0016] Die erfindungsgemäßen Mischkristalle zeichnen sich durch rote bis blaue Farbtöne, hohe Farbstärken, gute Dispergierbarkeiten und gute Licht- und Wetterechtheiten aus, insbesondere auch durch unerwartete Farbtöne. Beispielsweise ist ein ternärer Mischkristall aus den Komponenten (1m), (1e) und (1me) in Alkyd-Melamin-Lack nicht nur deutlich röter als eine physikalische Mischung aus den drei Einzelkomponenten (1m), (1e) und (1me), sondern auch deutlich röter als jede der unter denselben Bedingungen hergestellten Einzelkomponenten (1m), (1e) und (1me), ob-

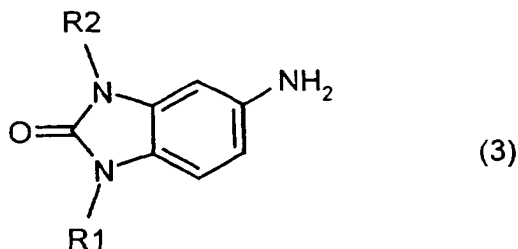
wohl (1m) rotviolett, (1e) hingegen blauviolett ist. Dies zeigt den großen Einfluss, den die Mischkristallbildung auf die Eigenschaften dieser Pigmente hat.

[0017] Die erfindungsgemäßen Mischkristalle können beispielsweise durch Cosynthese oder durch gemeinsames Umkristallisieren der verschiedenen Einzelverbindungen hergestellt werden.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischkristalle, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus zwei oder mehreren voneinander verschiedenen Verbindungen der Formel (2)



mit Schwefelsäure in Gegenwart eines Oxidationsmittels umgesetzt, oder indem man ein Gemisch aus zwei oder mehreren voneinander verschiedenen Verbindungen der Formel (3)



mit Chloranil umgesetzt, und das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure in Gegenwart eines Oxidationsmittels umgesetzt. Die Umsetzung mit Schwefelsäure kann bei Temperaturen zwischen -10°C und +50°C, bevorzugt zwischen 0 und 30°C, erfolgen. Die Menge an Mangandioxid kann 2 bis 4 Mol pro Mol der Verbindung der Formel (2) betragen.

[0019] Binäre Mischkristalle erhält man beispielsweise, wenn man ein Gemisch aus zwei verschiedenen Verbindungen der allgemeinen Formel (2) in Schwefelsäure mit einem Oxidationsmittel, z.B. Mangandioxid, umgesetzt, wie vorstehend beschrieben.

[0020] Ternäre Mischkristalle erhält man beispielsweise, wenn man ein Gemisch aus zwei verschiedenen Verbindungen der allgemeinen Formel (3) mit Chloranil umgesetzt und das entstandene Gemisch aus drei verschiedenen Verbindungen der Formel (2) in Schwefelsäure mit einem Oxidationsmittel, z.B. Mangandioxid, umgesetzt.

Als Lösemittel für die Umsetzung mit Chloranil kommen beispielsweise Ethanol, o-Dichlorbenzol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon in Betracht. Die Umsetzung kann bei Temperaturen von 0 bis 250°C, vorzugsweise 20 bis 210°C, stattfinden. Die molare Menge an Chloranil zur Summe der Verbindungen der Formel (3) beträgt zweckmäßig 0,4 bis 0,6 zu 1.

[0021] Mischkristalle lassen sich auch herstellen, indem man ein Gemisch aus zwei oder mehreren, insbesondere zwei oder drei, verschiedenen Verbindungen der Formel (1) in Schwefelsäure, Dichloressigsäure und/oder Trifluoressigsäure auflöst und die Lösung auf Wasser oder Essigsäure gibt, und dadurch das Pigment als Mischkristall ausfällt. Im Falle von Trifluoressigsäure kann man auch die Trifluoressigsäure verdampfen, und dadurch das Pigment als Mischkristall ausfällen.

[0022] Darüber hinaus ist es auch möglich, durch gemeinsame Sublimation von zwei oder mehreren, insbesondere zwei oder drei, verschiedenen Benzimidazolondioxazinen der Formel (1) Mischkristalle herzustellen.

[0023] Die erfindungsgemäßen Mischkristalle können in verschiedenen polymorphen Formen vorliegen. Beispielsweise erhält man bei der Cosynthese von (1m), (1e) und (1me) einen ternären Mischkristall (1m/1e/1me) in der α-Phase, der sich bei Behandlung mit bestimmten Lösemitteln in einen anderen ternären Mischkristall mit derselben Zusam-

mensetzung, aber einer anderen Kristallstruktur (β -Phase) umwandelt.

[0024] Drei unterschiedliche Modifikationen eines Mischkristalles (1a/1b) erhält man beispielsweise beim Umkristallisieren eines Gemisches von (1a) und (1b), je nachdem, ob man aus Schwefelsäure/Wasser oder aus Trifluoressigsäure/Wasser umkristallisiert, oder aus Trifluoressigsäure eindampft.

[0025] Die Bestimmung der Kristallmodifikation erfolgt durch Röntgenpulverdiffraktometrie.

[0026] In Abhängigkeit von der Reinheit der Edukte, den Konzentrationen, den angewandten Temperaturen und Temperaturverläufen, dem zeitlichen Verlauf der Synthese und einer eventuellen Nachbehandlung, dem Druck, der Anwesenheit von Verunreinigungen oder Additiven, und der Gegenwart von Impfkristallen können entweder nur Mischkristalle einer einzigen Phase, oder Mischkristalle verschiedener Phasen, oder eine Mischung aus Mischkristallen und einer oder mehreren Reinverbindungen entstehen.

[0027] Je nach gewünschtem Anwendungsbereich kann es sinnvoll sein, das erhaltene Pigment einer mechanischen Feinverteilung zu unterwerfen. Die Feinverteilung kann durch Nass- oder Trockenmahlung oder Kneten erfolgen. An die Mahlung bzw. Knetung kann sich eine Behandlung mit einem Lösemittel, mit Wasser, oder einem Lösemittel/Wasser-Gemisch anschließen.

[0028] Zur Erleichterung der Mischkristallbildung, zur Stabilisierung der Mischkristalle, zur Verbesserung der coloristischen Eigenschaften und zur Erzielung bestimmter coloristischer Effekte können an beliebigen Stellen des Verfahrens Pigmentdispergatoren, oberflächenaktive Mittel, Entschäumer, Extender oder andere Zuschlagstoffe zugesetzt werden. Es können auch Mischungen dieser Zusatzstoffe verwendet werden. Die Zugabe der Zusatzstoffe kann auf einmal oder in mehreren Portionen erfolgen. Die Zusatzstoffe können an jedem Punkt der Synthese oder der verschiedenen Nachbehandlungen, oder nach den Nachbehandlungen zugegeben werden. Der am besten geeignete Zeitpunkt muss zuvor durch orientierende Versuche ermittelt werden.

[0029] Die erfindungsgemäßen Mischkristalle, oder eine Mischung, die diese Mischkristalle enthält, eignen sich zum Pigmentieren von Lacken und Kunststoffen und zur Herstellung von Druckfarben und Pigmentpräparationen.

[0030] Die erfindungsgemäßen Mischkristalle, oder eine Mischung, die diese Mischkristalle enthält, sind geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettonern, Flüssigtonern, Latextonern, Polymerisations-tonern sowie Spezialtonern.

[0031] Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

[0032] Des Weiteren sind die erfindungsgemäßen Mischkristalle, oder eine Mischung, die diese Mischkristalle enthält, geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

[0033] Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

[0034] Außerdem sind die erfindungsgemäßen Mischkristalle, oder eine Mischung, die diese Mischkristalle enthält, als Farbmittel in Tinten, vorzugsweise Ink-Jet Tinten, wie z.B. auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

[0035] "Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer erfindungsgemäßer Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

[0036] Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60 und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert

z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein. Typische Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind z.B. in US-PS 5,560,760 beschrieben.

[0037] Außerdem sind die erfindungsgemäßen Mischkristalle, oder eine Mischung, die diese Mischkristalle enthält, auch geeignet als Farbmittel für FarbfILTER, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung und für "elektronische Tinten".

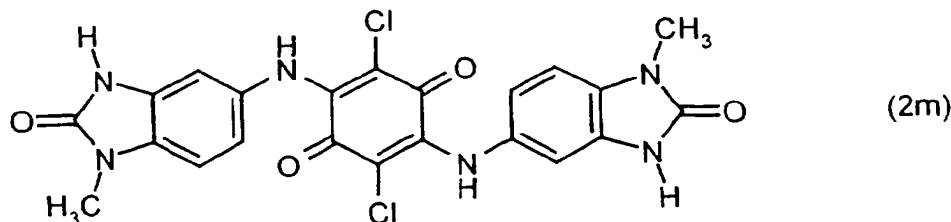
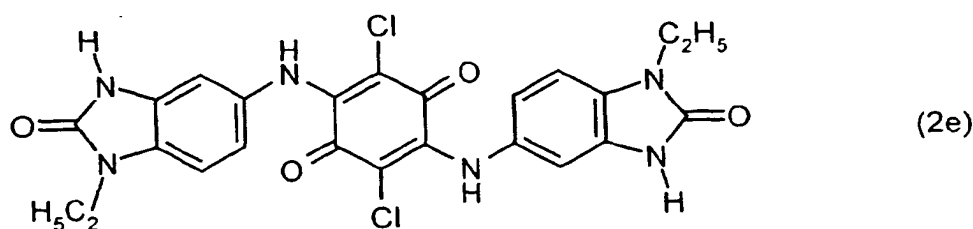
[0038] Außerdem sind die erfindungsgemäßen Mischkristalle, oder eine Mischung, die diese Mischkristalle enthält, auch geeignet zur Einfärbung von Kosmetika, zur Papiermassenfärbung und für Textildruck.

Beispiele

[0039] In den folgenden Beispielen sind Teile und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen. Der Nachweis der Mischkristalle und die Bestimmung der Kristallmodifikation der Mischkristalle erfolgt durch Röntgenpulverdiffraktometrie (Cu-K α -Strahlung, doppelte Beugungswinkel 2θ in Grad, in Klammern die Intensitäten). Die mit "breit" gekennzeichneten Linienlagen sind mit einer Ungenauigkeit von $\pm 0.4^\circ$ behaftet, alle übrigen Linienlagen mit einer Ungenauigkeit von $\pm 0.2^\circ$.

Beispiel 1: Cosynthese von (1m) und (1e)

[0040]



[0041] Ein Gemisch aus 79,2 Teilen der Verbindung (2e) und 75,3 Teilen der Verbindung (2m) wird bei einer Temperatur von 5 bis 15°C in 2760 Teile konzentrierte Schwefelsäure eingerührt. Man rührt noch 15 Minuten bei 5 bis 15°C nach, und gibt dann innerhalb von 5 Stunden 72 Teile aktiviertes Mangandioxid zu, wobei die Temperatur bei 5 bis 15°C gehalten wird. Der Überschuss an MnO₂ wird durch Zugabe von 15 Teilen 35%iger H₂O₂-Lösung zerstört. Man rührt noch 3 Stunden bei 5 bis 15°C nach und setzt anschließend so viel Wasser hinzu, dass die Schwefelsäure eine Konzentration von 80 % hat. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält einen binären Mischkristall aus den Verbindungen (1m) und (1e), der folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm zeigt (α -Phase):

5,23 (schwach), 6,30 (schwach), 9,32 (mittel), 11,95 (schwach, breit), 19,93 (sehr schwach, breit), 26,78 (stark).

Beispiel 2: Cosynthese von (1m), (1e) und (1me)

[0042] Zu einem Gemisch aus 750 Teilen Dimethylacetamid und 65,6 Teilen Natriumhydrogencarbonat gibt man ein Gemisch aus 65,2 Teilen 5-Amino-1-methyl-1,3-dihydrobenzimidazol-2-on (3m) und 70,8 Teilen 5-Amino-1-ethyl-1,3-dihydrobenzimidazol-2-on (3e). Man heizt die Reaktionsmischung auf 80°C und gibt innerhalb von viereinhalb Stunden 98,8 Teile Chloranil hinzu. Nach Beendigung der Reaktion wird die Mischung für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird heiß abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das so synthetisierte Gemisch aus Verbindungen der Formel (2) wird, wie Beispiel 1 beschrieben, mit Schwefelsäure/MnO₂ cyclisiert. Man erhält einen ternären

Mischkristall aus den Verbindungen (1m), (1e) und (1me), der folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm zeigt (α -Phase):

5,03 (mittel-schwach), 6,11 (schwach, breit), 10,02 (mittel-stark), 11,21 (sehr schwach, breit), 20,74 (sehr schwach, breit), 26,63 (stark).

Beispiel 3: Phasenumwandlung eines binären Mischkristalles aus (1m) und (1e)

[0043] 1 Teil des binären Mischkristalles aus Beispiel 1 wird in einer Mischung aus 1,5 Teilen Wasser und 8,5 Teilen Isobutanol suspendiert und 5 Stunden am Rückfluss erhitzt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält eine neue Kristallmodifikation des binären Mischkristall aus den Verbindungen (1m) und (1e), die folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm zeigt (β -Phase):

5,09 (schwach), 6,36 (mittel), 10,78 (mittel-stark), 12,07 (schwach, breit), 14,17 (mittel-schwach), 19,37 (schwach), 20,75 (schwach), 21,69 (schwach), 23,07 (schwach), 24,88 (schwach), 25,97 (mittel), 26,94 (stark), 28,09 (sehr schwach)

Beispiel 4: Phasenumwandlung eines ternären Mischkristalles aus (1m), (1e) und (1me)

[0044] 1 Teil des ternären Mischkristalles aus Beispiel 2 wird in 10 Teilen N-Methylpyrrolidon suspendiert und 3 Stunden bei 130°C erhitzt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Man erhält eine neue Kristallmodifikation des ternären Mischkristalls aus den Verbindungen (1m), (1e) und (1me), die folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm zeigt (β -Phase):

6,37 (mittel), 10,78 (mittel), 10,90 (mittel-stark), 13,91 (schwach), 14,39 (mittel-schwach), 19,48 (mittel-schwach), 20,71 (schwach), 21,82 (schwach), 23,07 (schwach), 24,74 (sehr schwach), 25,92 (mittel-schwach), 27,05 (stark), 28,15 (sehr schwach), 28,99 (schwach).

Beispiel 5: Phasenumwandlung eines ternären Mischkristalles aus (1m), (1e) und (1me)

[0045] 1 Teil des ternären Mischkristalles aus Beispiel 2 wird in einer Mischung aus 1,5 Teilen Wasser und 8,5 Teilen Isobutanol suspendiert und 5 Stunden am Rückfluss gekocht, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält einen ternären Mischkristall aus den Verbindungen (1m), (1e) und (1me). Wie das Röntgenpulverdiagramm zeigt, hat der Mischkristall dieselbe Kristallmodifikation wie in Beispiel 4.

Beispiel 6: Cosynthese von (1m), (1e) und (1me)

[0046] Man verfährt wie in Beispiel 2, setzt jedoch ein Gemisch aus 13 Teilen der Verbindung (3m) und 127,4 Teilen der Verbindung (3e) ein. 1 Teil des so hergestellten Pulvers wird in einer Mischung aus 1,5 Teilen Wasser und 8,5 Teilen Isobutanol suspendiert und 5 Stunden am Rückfluss gekocht, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält einen ternären Mischkristall aus den Verbindungen (1m), (1e) und (1me), der folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm zeigt:

7,51 (mittel), 9,79 (stark), 10,78 (mittel-schwach), 13,13 (schwach), 13,79 (mittel), 15,97 (mittel-schwach), 19,32 (mittel), 20,08 (sehr schwach), 21,65 (mittel), 22,76 (mittel-schwach, breit), 24,45 (mittel-schwach), 26,17 (mittel), 26,67 (stark), 28,26 (mittel-schwach)

Beispiel 7: Cosynthese von (1m), (1e) und (1me)

[0047] Man verfährt wie in Beispiel 2, setzt jedoch ein Gemisch aus 117,4 Teilen der Verbindung (3m) und 14,2 Teilen der Verbindung (3e) ein. 1 Teil des so hergestellten Pulvers wird in einer Mischung aus 1,5 Teilen Wasser und 8,5 Teilen Isobutanol suspendiert und 5 Stunden am Rückfluss gekocht, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält einen ternären Mischkristall aus den Verbindungen (1m), (1e) und (1me), der folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm zeigt:

5,04 (schwach), 6,34 (mittel-schwach), 10,91 (mittel-schwach), 12,30 (mittel), 14,32 (schwach, breit), 16,80 (sehr schwach, breit), 19,91 (sehr schwach, breit), 23,42 (sehr schwach, breit), 25,10 (sehr schwach, breit), 26,98 (stark), 31,93 (sehr schwach, breit)

Beispiel 8: Cosynthese von (1u), (1e) und (1ue)

[0048] Man verfährt wie in Beispiel 2, setzt jedoch ein Gemisch aus 70,8 Teilen der Verbindung (3e) und 59,6 Teilen 5-Amino-1,3-dihydrobenzimidazol-2-on (3u) ein. Man erhält einen ternären Mischkristall aus den Verbindungen (1e),

(1u) und (1ue), der folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm zeigt:
6,56 (mittel), 10,10 (stark), 13,28 (mittel), 20,14 (schwach, breit), 22,66 (schwach), 26,50 (mittel-stark), 27,16 (stark).

Beispiel 9: Umkristallisieren von (1m) und (1e) in Schwefelsäure/Wasser

[0049] 1,75 Teile Pigment der Formel (1m) und 1,75 Teile des Pigmentes der Formel (1e) werden in 92 Teilen Schwefelsäure gelöst und bei Raumtemperatur in 400 Teile Wasser gegeben. Die Mischung wird für 5 Minuten zum Sieden erhitzt, der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält eine Mischung aus zwei binären Mischkristallen, die jeweils aus (1m) und (1e) bestehen und den Mischkristallen aus Beispiel 1 und 3 entsprechen.

Beispiel 10: Umkristallisieren von (1m) und (1e) in Schwefelsäure/Eisessig

[0050] Man verfährt wie im vorigen Beispiel, verwendet aber Essigsäure statt Wasser. Man erhält eine Mischung aus zwei binären Mischkristallen, die jeweils aus (1m) und (1e) bestehen und den Mischkristallen aus Beispiel 1 und 3 entsprechen.

Beispiel 11: Umkristallisieren von (1a) und (1b) in Schwefelsäure/Wasser

[0051] Eine Mischung aus 0,25 Teilen Pigment der Formel (1a) und 0,25 Teilen des Pigmentes der Formel (1b) sowie 36,4 Teilen Schwefelsäure wird auf 100°C erhitzt. Innerhalb von 10 Minuten gibt man 29 Teile Wasser hinzu. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält einen binären Mischkristall aus (1a) und (1b), der folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm zeigt:
6,76 (stark), 11,63 (schwach), 12,73 (schwach), 13,18 (schwach), 13,56 (schwach), 16,45 (schwach), 16,94 (schwach), 17,20 (schwach), 17,87 (schwach), 23,26 (schwach), 24,09 (sehr schwach), 25,57 (mittel-schwach), 26,56 (mittel), 27,13 (mittel, breit)

Beispiel 12: Umkristallisieren von (1a) und (1c) in Schwefelsäure/Wasser

[0052] Man verfährt wie im vorigen Beispiel, setzt jedoch 0,375 Teile des Pigmentes der Formel (1a) und 0,125 Teile Pigment der Formel (1c) ein. Man erhält einen binären Mischkristall aus (1a) und (1c), der folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm zeigt:
6,68 (stark), 12,70 (schwach), 13,13 (schwach), 13,53 (schwach), 16,41 (schwach), 17,12 (schwach), 17,83 (sehr schwach), 25,54 (schwach), 26,57 (mittel), 27,10 (mittel, breit)

Beispiel 13: Umkristallisieren von (1a) und (1b) in Trifluoressigsäure/Wasser

[0053] Eine Mischung aus 1 Teil Pigment der Formel (1a) und 1 Teil Pigment der Formel (1b) wird in 148 Teilen Trifluoressigsäure gelöst. Man fügt 100 Teile Wasser hinzu, und erhitzt zum Sieden. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält einen binären Mischkristall aus (1a) und (1b), der folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm zeigt:
7,52 (stark), 12,43 (schwach), 13,66 (schwach, breit), 15,08 (schwach, breit), 19,65 (sehr schwach, breit), 20,54 (schwach, breit), 22,96 (schwach, breit), 26,87 (stark), 29,19 (schwach, breit). Der Mischkristall ist nicht isotyp mit den anderen beiden aus (1a) und (1b) hergestellten Mischkristallen aus Beispiel 11 und 14.

Beispiel 14: Umkristallisieren von (1a) und (1b) in Trifluoressigsäure

[0054] Eine Mischung aus 0,5 Teilen Pigment der Formel (1a) und 0,5 Teilen des Pigmentes der Formel (1b) wird in 104 Teilen Trifluoressigsäure gelöst. Man verdampft die Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur und erhält einen binären Mischkristall aus (1a) und (1b), der nicht isotyp zu den beiden anderen aus (1a) und (1b) hergestellten Mischkristallen aus Beispiel 11 und 13 ist. Das Röntgenpulverdiagramm zeigt folgende Linien:
6,43 (stark), 7,70 (mittel-schwach), 9,29 (mittel-schwach), 11,97 (mittel-schwach), 13,89 (schwach), 16,19 (mittel), 16,79 (mittel-stark), 17,53 (schwach), 18,05 (mittel-schwach), 23,09 (schwach), 23,85 (mittel-schwach), 25,88 (mittel-stark), 26,68 (mittel-stark), 27,63 (mittel-schwach).

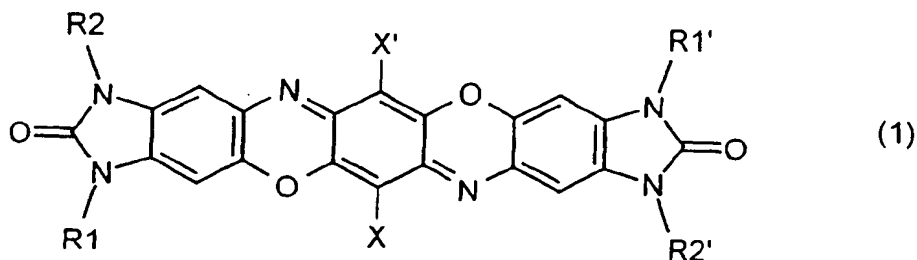
Beispiel 15: Sublimation von (1m) und (1e)

[0055] 1,75 Teile Pigment der Formel (1m) und 1,75 des Pigmentes der Formel (1e) werden gemischt und in einem Röhrenofen bei einem Druck von 0,1 Pa und einer Temperatur von 450°C sublimiert. Man erhält einen binären Misch-

kristall aus (1m) und (1e), der sich durch folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm auszeichnet: 10,39 (stark), 13,30 (mittel), 22,83 (schwach), 26,75 (mittel), 31,07 (sehr schwach).

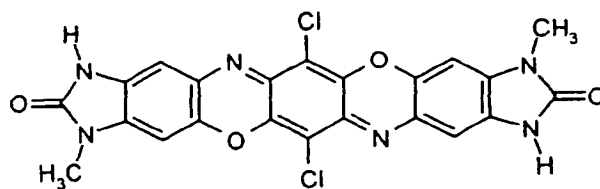
Patentansprüche

1. Mischkristall aus zwei oder mehreren voneinander verschiedenen Benzimidazolondioxazin-Verbindungen der allgemeinen Formel (1)

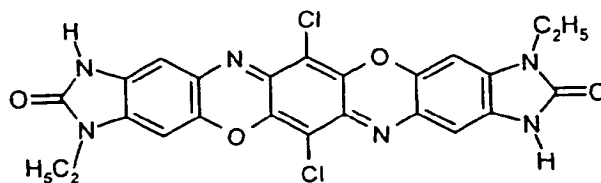


wobei

- X und X' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Halogen stehen, R1, R1', R2 und R2' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl, welches unsubstituiert oder mit ein oder mehreren Halogenatomen, Nitrogruppen, Trifluormethyl-, C₁-C₁₈-Alkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy-, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyl- und/oder C₁-C₁₈-Alkoxy carbonyl-Gruppen substituiert sein kann, stehen.
2. Mischkristall nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** jede der voneinander verschiedenen Verbindungen der Formel (1) zu 1 bis 99 Mol-% im Mischkristall enthalten sein kann.
3. Mischkristall gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** X und X' Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom bedeuten.
4. Mischkristall gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** R1, R1', R2 und R2' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl und Propyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, Cyclohexyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylcarbonyl, Methoxycarbonyl und/oder Ethoxycarbonyl substituiert ist, stehen.
5. Mischkristall nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** X=X'=Cl, R2=R2'=H, und R1 und R1' unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl sind.
6. Mischkristall nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mischkristall aus zwei verschiedenen Verbindungen der Formel (1) im molaren Mengenverhältnis 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 1:3 bis 3:1, besteht.
7. Mischkristall nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mischkristall aus den Verbindungen der Formel (1m) und (1e) besteht, vorzugsweise im molaren Verhältnis von 1:9 bis 9:1

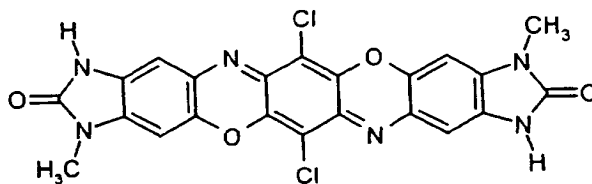


(1m)

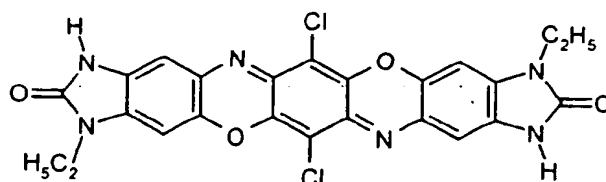


(1e)

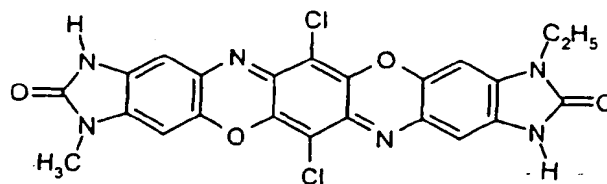
8. Mischkristall nach Anspruch 7, **gekennzeichnet** die folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm (Cu-K_α-Strahlung, doppelte Beugungswinkel 2 θ in Grad, in Klammern die Intensitäten): 5,09 (schwach), 6,36 (mittel), 10,78 (mittel-stark), 12,07 (schwach, breit) 14,17 (mittel-schwach), 19,37 (schwach), 20,75 (schwach), 21,69 (schwach), 23,07 (schwach), 24,88 (schwach), 25,97 (mittel), 26,94 (stark), 28,09 (sehr schwach).
9. Mischkristall nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mischkristall aus drei verschiedenen Verbindungen der Formel (1) im molaren Mengenverhältnis q:r:s besteht, wobei q und r unabhängig voneinander in einem Bereich von 1 bis 10, bevorzugt 3 bis 7, und s im Bereich von 0,1 bis 100, bevorzugt 1 bis 50, liegen.
10. Mischkristall nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mischkristall aus den Verbindungen (1m), (1e) und (1me) besteht



(1m)

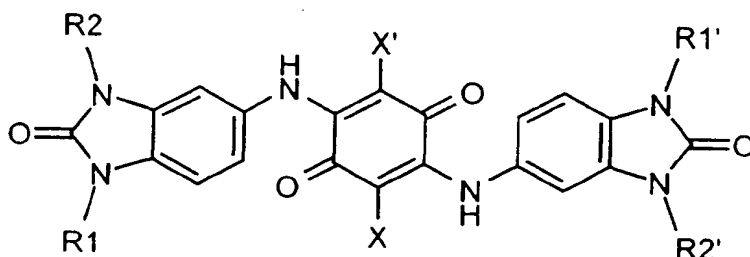


(1e)



(1me)

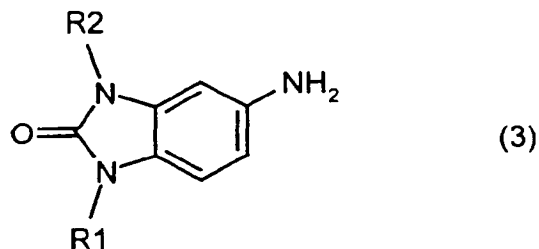
11. Mischkristall nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis zwischen den Verbindungen der Formeln (1m) und (1e) zwischen 1:10 und 10:1, insbesondere zwischen 1:3 und 3:1, und das molare Verhältnis von (1me) zur Summe der Molanteile von (1e) und (1m) zwischen 1:10 und 10:1, insbesondere zwischen 1:3 und 3:1, liegt.
12. Mischkristall nach Anspruch 10 oder 11, **gekennzeichnet** die folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm (Cu-K_α-Strahlung, doppelte Beugungswinkel 2θ in Grad, in Klammern die Intensitäten): 6,37 (mittel), 10,78 (mittel), 10,90 (mittel-stark), 13,91 (schwach), 14,39 (mittel-schwach), 19,48 (mittel-schwach), 20,71 (schwach), 21,82 (schwach), 23,07 (schwach), 24,74 (sehr schwach), 25,92 (mittel-schwach), 27,05 (stark), 28,15 (sehr schwach), 28,99 (schwach).
13. Verfahren zur Herstellung von Mischkristallen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Gemisch aus zwei oder mehreren voneinander verschiedenen Verbindungen der Formel (2)



(2)

mit Schwefelsäure in Gegenwart eines Oxidationsmittels, vorzugsweise Mangandioxid, umgesetzt, und gegebenenfalls mit polaren organischen Lösungsmitteln bei einer Temperatur zwischen 40 und 250°C behandelt.

14. Verfahren zur Herstellung von Mischkristallen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Gemisch aus zwei oder mehreren voneinander verschiedenen Verbindungen der Formel (3)



mit Chloranil umgesetzt, und das entstandene Gemisch mit Schwefelsäure in Gegenwart eines Oxidationsmittels, vorzugsweise Mangandioxid, umgesetzt, und gegebenenfalls mit polaren organischen Lösemitteln bei einer Temperatur zwischen 40 und 250°C behandelt.

- 15
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das polare organische Lösemittel ein C₁-C₂₀-Alkohol, vorzugsweise n-Butanol oder isoButanol, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon ist.
- 20
16. Verfahren zur Herstellung von Mischkristallen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Gemisch von mindestens zwei voneinander verschiedenen Verbindungen der Formel (1) in Schwefelsäure, Dichloressigsäure oder Trifluoressigsäure auflöst, und mit Wasser oder Essigsäure wieder ausfällt.
- 25
17. Verfahren zur Herstellung von Mischkristallen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Gemisch von zwei oder mehreren voneinander verschiedenen Verbindungen der Formel (1) gemeinsam sublimiert.
- 30
18. Verwendung der Mischkristalle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zum Pigmentieren von Lacken, Kunststoffen, Druckfarben, wässrigen oder lösemittelhaltigen Pigmentpräparationen, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulverlacken, Tinten, vorzugsweise Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern, und zum Einfärben von Saatgut und kosmetischen Artikeln, zur Papiermassefärbung und zum Textildruck.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 201 718 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
12.02.2003 Patentblatt 2003/07

(51) Int Cl.7: **C09B 67/22, C09B 19/02**

(43) Veröffentlichungstag A2:
02.05.2002 Patentblatt 2002/18

(21) Anmeldenummer: **01124502.4**(22) Anmeldetag: **12.10.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **24.10.2000 DE 10052858**

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

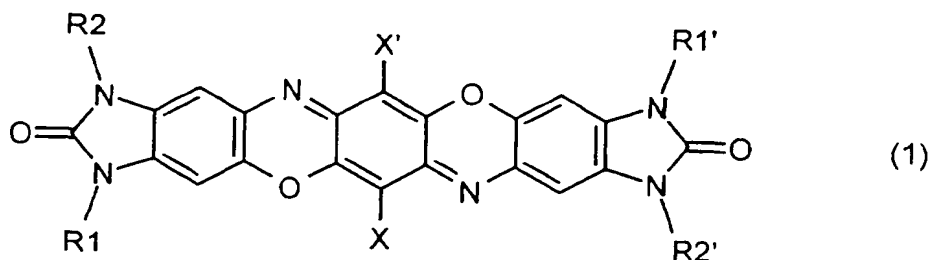
- **Schmidt, Martin U., Dr.**
65931 Frankfurt am Main (DE)

- **Kempter, Peter, Dr.**
65812 Bad Soden (DE)
- **Plüg, Carsten, Dr.**
79576 Weil am Rhein/Haltingen (DE)
- **Born, Roland, Dr.**
68128 Village-Neuf (FR)

(74) Vertreter: **Hütter, Klaus, Dr. et al**
Clariant Service GmbH
Patente, Marken, Lizenzen
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach (DE)

(54) **Mischkristalle aus Benzimidazolondioxazin-Verbindungen**

(57) Mischkristall aus zwei oder mehreren voneinander verschiedenen Benzimidazolondioxazin-Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



wobei

X und X' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Halogen stehen, R1, R1', R2 und R2' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl, welches unsubstituiert oder mit ein oder mehreren Halogenatomen, Nitrogruppen, Trifluormethyl-, C₁-C₁₈-Alkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy-, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyl- und/oder C₁-C₁₈-Alkoxy-carbonyl-Gruppen substituiert sein kann.

Die Mischkristalle sind schwerlöslich und zeichnen sich durch gute Echtheiten und rote bis blaue Färbungen aus.

Die Mischkristalle eignen sich zum Pigmentieren von Lacken, Kunststoffen, Druckfarben, wässrigen oder lösemittelhaltigen Pigmentpräparationen, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulverlacken, Tinten, vorzugsweise Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern, und zum Einfärben von Saatgut und Kosmetika.

EP 1 201 718 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 4502

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.C1.7)
D, Y	EP 0 911 337 A (CLARIANT FINANCE BVI LTD) 28. April 1999 (1999-04-28) * Zusammenfassung; Beispiel 4 *	1-18	C09B67/22 C09B19/02
Y	US 3 929 719 A (PUGIN ANDRE ET AL) 30. Dezember 1975 (1975-12-30) * Spalte 1, letzter Absatz *	1-18	
Y	EP 0 704 497 A (CIBA GEIGY AG) 3. April 1996 (1996-04-03) * das ganze Dokument *	1-18	
Y	US 5 035 747 A (DIETZ ERWIN ET AL) 30. Juli 1991 (1991-07-30) * das ganze Dokument *	1-18	
A	EP 0 321 919 A (HOECHST AG) 28. Juni 1989 (1989-06-28) * Zusammenfassung * * Seite 4, Zeile 3 - Zeile 6: Beispiele 14-21 *	1-18	
D, A	GB 2 284 427 A (SANDOZ LTD) 7. Juni 1995 (1995-06-07) * das ganze Dokument *	1-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.C1.7) C09B
A	EP 0 889 046 A (CLARIANT FINANCE BVI LTD) 7. Januar 1999 (1999-01-07) * das ganze Dokument *	1-18	
D	& DE 197 27 079 A 7. Januar 1999 (1999-01-07)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchen in	Abstrakt, Datum der Recherche	Erfinder	
DEN HAAG	20. Dezember 2002	Dauksch, H	
KATEGORIE DER GEFÄHRTEN DOKUMENTE		T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus anderen Gründen angeführtes Dokument A Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einem anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O mündliche Offenbarung P Prioritätsliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 4502

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obigen genannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts zum
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-12-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0911337 A	28-04-1999	DE 19747175 A1	29-04-1999
		EP 1120420 A2	01-08-2001
		EP 1120421 A2	01-08-2001
		EP 0911337 A1	28-04-1999
		JP 11335575 A	07-12-1999
		US 6255482 B1	03-07-2001
		US 6355795 B1	12-03-2002
US 3929719 A	30-12-1975	CH 578026 A5	30-07-1976
		AU 6225273 A	08-05-1975
		BE 807130 A1	09-05-1974
		CA 1009403 A1	03-05-1977
		DE 2355694 A1	16-05-1974
		ES 420395 A1	01-09-1976
		FR 2206354 A1	07-06-1974
		GB 1424209 A	11-02-1976
		IT 999296 B	20-02-1976
		JP 50000047 A	06-01-1975
		NL 7315333 A	14-05-1974
EP 0704497 A	03-04-1996	CA 2159171 A1	29-03-1996
		CN 1130661 A ,B	11-09-1996
		DE 59507427 D1	20-01-2000
		EP 0704497 A1	03-04-1996
		JP 8199085 A	06-08-1996
		US 5708188 A	13-01-1998
US 5035747 A	30-07-1991	DE 3844063 A1	05-07-1990
		DE 58907103 D1	07-04-1994
		EP 0376158 A1	04-07-1990
		JP 2229867 A	12-09-1990
EP 0321919 A	28-06-1989	DE 3838814 A1	06-07-1989
		CA 1338668 A1	22-10-1996
		DE 3887744 D1	24-03-1994
		DK 714688 A	23-06-1989
		EP 0321919 A2	28-06-1989
		JP 1213366 A	28-08-1989
		JP 2650993 B2	10-09-1997
		KR 9612873 B1	25-09-1996
		US 4986852 A	22-01-1991
GB 2284427 A	07-06-1995	CH 688237 A5	30-06-1997
		DE 4442291 A1	08-06-1995
		ES 2108613 A1	16-12-1997
		FR 2713234 A1	09-06-1995

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 4502

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführter Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-12-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2284427 A		HK 1009339 A1	28-05-1999
		IT RM940786 A1	06-06-1995
		JP 7196663 A	01-08-1995
		US 5565563 A	15-10-1996
FP 0889046 A	07-01-1999	DE 19727079 A1	07-01-1999
		EP 0889046 A1	07-01-1999
		JP 11100384 A	13-04-1999
		US 6162261 A	19-12-2000

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)